

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



## DERIVAȚI DE BENZEN 1,3-DISUBSTITUIT CU PROPRIETĂȚI LICHID CRISTALINE

-TEZĂ DE DOCTORAT-(REZUMAT)

Conducător Științific:

Profesor Dan Scutaru

**Doctorand:** Ing. Ciobanu Cătălina-Ionica

IAŞI – 2012

## UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 27 septembrie 2012, la ora 15<sup>00</sup> în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

## "DERIVAȚI DE BENZEN 1,3-DISUBSTITUIT CU PROPRIETĂȚI LICHID CRISTALINE"

elaborată de doamna inginer CIOBANU CĂTĂLINA- IONICA în vederea conferirii titlului ştiințific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1.	Prof. univ. dr. ing. TEODOR MĂLUȚAN Universitatea "Gheorghe Asachi" din Iasi	-președinte
2.	Prof. univ. dr. ing. DAN SCUTARU	-conducător științific
3.	Universitatea "Gheorghe Asachi" din Iaşi Cercetător principal I dr. EMIL BURUIANĂ	-membru
	Institutul de Chimie Macromoleculară "PETRU PONI" Iași	
4.	Prot. univ. dr. ing. chim. IONEL MANGALAGIU Universitatea "Al. I. CUZA" Iași	-membru
5.	Prof. univ. dr. ing. NICOLAE HURDUC Universitatea "Gheorghe Asachi" din Iaşi	-membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica,

în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de

doctorat. RECTOR.

Prof.univ.dr.ing.ION GIURMA

Secretar universitate, Jul Ing. Cristing Nagît

### Mulțumiri

Recunoştință și mulțumiri deosebite adresez domnului Profesor Dan SCUTARU, coordonatorul științific al acestei teze de doctorat, pentru îndrumarea și înțelegerea acordate pe parcursul anilor de cercetare.

Sincere mulțumiri doamnei Şef Lucrări Irina Cârlescu care a contribuit la perfectarea acestui demers științific, precum și doamnei Conferențiar Gabriela Lisa și doamnei Asistent Luiza Epure pentru sfaturile utile oferite în interpretarea rezultatelor.

Doresc să mulțumesc domnului Profesor Gabi Drochioiu pentru colaborare și pentru încurajările primite în derularea activității mele științifice.

Mulțumesc familiei și tuturor colegilor pentru discuțiile purtate și sprijinul acordat de-a lungul anilor de doctorat.

Un gând deosebit se îndreaptă către fiul meu Cătălin și către soțul meu, care prin optimismul, răbdarea și suportul moral m-au susținut în finalizarea tezei.

Cătălina Ciobanu

## Cuprins

Încadrarea și relevanța tezei de doctorat în domeniul cristalelor lichide	5
Partea I. STUDIUL DE LITERATURĂ	9
Canitalul I. Stadiul actual al carcetărilar stiintifice în domeniul abordat	11
Capitolul I. Stadiul actual al cercetarilor ştiniçince în domeniul abordat	11
I.I. Introducere în domeniul cristalelor lichide bent-core	
1.2. lipuri de mezotaze.	16
1.2.1. Scurta introducere	10
1.2.1.1. Faza B1	17
1.2.1.2. Faza B2	19
1.2.1.3. Faza B3	20
1.2.1.4. Faza B4	21
1.2.2.5. Faza B5	21
1.2.1.0. Faza B0	22
1.2.1./. Faza B/	24
1.2.1.8. Faza B8	25
1.3. Derivați de benzen 1,3-disubstituit cu molecule cu forma curbata	20
1.3.1. Derivați de 1,3-ainiaroxibenzen cu molecule cu forma curbata	28
1.3.2. Derivați ae m-jeniienaiamina cu molecule cu jorma curbata	32 25
Partea a II-a. CONTRIBUȚII ORIGINALE.	33
Conitabil II. Sintana nuclealan contucle	3/ 41
U 1. Sintega ai constanizanza 1 (4 matavifanilaarhanilavi) 2 hidravihanzan	41
II. 1. Sinteza și caracterizarea 1-(4-metoxiterinicarbonnoxi)-5-muroxidenzen	41
II.1.1. Sulleza	41
II.1.2. Caracterizarea 1-(4-metoxijeniicarboniioxi)-5-maroxidenzen	41
II.2. Sinteza și caracterizarea 1,5- dis (4-aminorennear domioxi)- denzen	44
II.2.1. Sulle2u	44
II.2.2. Caracterizarea 1,5- bis (4-aminojeniicarboniioxi)- benzen	44
Capitalul III. Sintaza si asvastavizavas grunčvilav mazagana	47
UI 1. Sinteza și caracterizarea 4 (4 alabilavifanilazo) hanzaldabidalar	49
III.1. Sinteza și caracterizarea 4-(4-archinoxinennazo)-ochizardennacior	49
III.1.2. Caracterizaroa structurală a 1 (1 alchilorifanilazo) hanzaldahidalor	49 50
III.2. Sintaza și arrastarizarea A (A aleanoilevifanileze) benzaldehidelor	50
III.2. Sinteza și caracterizarea 4-(4-arcanonoxiterinazo)-benzardendelor	53
III.2.1. Simezu	52
III.2.2. Curucierizarea siruciurulu u $4-(4-u)$ cunolioxijeniluzoj-benzulueniuelor III.3. Sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene, ne bază de acizi $A_{-}(A_{-}a)$ chiloxifenilazo)	55
henzoici	50
III 4 Concluzii	57
Canitolul IV Sinteza compusilor derivati de la 1 3-dihidroxibenzen	59
IV 1 Sinteza compusilor simetrici derivați de la 1 3-dihidroxibenzen	59
IV 11 Sinteza	59
<i>IV</i> 1.2 <i>Caracterizarea structurală a derivatilor simetrici de</i> 1.3- <i>dihidroxibenzen</i>	60
IV 1 3 Proprietăți mezomorfe	64
IV 2. Sinteza compusilor asimetrici derivati de la 1 3-dihidroxibenzen	67
IV.2.1. Sinteza	67
<i>IV.2.2. Caracterizarea structurală a derivatilor asimetrici de 1.3-dihidroxibenzen</i>	68
IV.2.3. Proprietăți mezomorfe	72
IV.2.4. Studii de modelare moleculară	72
IV.3. Concluzii	76
Capitolul V. Baze Schiff cu proprietăți lichid cristaline derivate de la 1.3- bis (4-	79
aminofenilcarboniloxi)- benzen	

V.1. Sinteza Bazelor Schiff din clasa C 11÷15
<i>V.1.1. Sinteza</i>
<i>V.1.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff C 11÷15</i> 80
V.1.3. Proprietăți mezomorfe
V.2. Sinteza Bazelor Schiff din clasa OC 11÷15
<i>V.2.1. Sinteza</i>
<i>V.2.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff OC 11÷15</i> 88
V.2.3. Proprietăți mezomorfe
<i>V.2.4. Studii de modelare moleculară</i>
V.3. Concluzii
Capitolul VI. Baze Schiff cu proprietăți lichid cristaline derivate de la 4-metil-1,3- 101
diamino benzen
VI.1. Sinteza Bazelor Schiff din clasa MBS C6÷10,18
<i>VI.1.1. Sinteza</i>
VI.1.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff MBS C 6÷10,18 102
VI.1.3. Proprietăți mezomorfe
VI.2. Sinteza Bazelor Schiff din clasa MBS OC6÷10,18
VI.2.1. Sinteza
VI.2.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff MBS OC6÷10,18 109
VI.2.3. Proprietăți mezomorfe
VI.2.4. Studii de modelare moleculară 116
VI.3. Concluzii
Capitol VII. Studii de termostabilitate
VII.1. Termostabilitatea grupărilor mezogene ce contin grupe azo
VII.2. Termostabilitatea compusilor derivati de la 1.3-dihidroxibenzen
VII.3. Termostabilitatea bazelor Schiff derivate de la 1.3- bis (4-aminofenilcarboniloxi)-
benzen
VII.4. Termostabilitatea bazelor Schiff derivate de la 4-metil-1,3-diamino benzen 144
Capitolul VIII. Partea experimentală
VIII.1. Sinteza nucleelor centrale
VIII.2. Sinteza grupărilor mezogene
VIII.3. Sinteza derivatilor simetrici de 1.3-dihidroxibenzen.
VIII.4. Sinteza derivatilor asimetrici de 1.3-dihidroxibenzen.
VIII.5. Sinteza Bazelor Schiff derivate de la 1.3- bis (4-aminofenilcarboniloxi)- benzen 170
VIII.6. Sinteza Bazelor Schiff derivate de la 4-metil-1.3-diamino benzen
Capitolul IX. Concluzii generale
Diseminarea rezultatelor
Abrevieri
Bibliografie

## Partea I. STUDIU DE LITERATURĂ

Prima parte a tezei de doctorat cuprinde *Studiul de literatură* privind actualizarea cercetărilor efectuate asupra cristalelor lichide care au ca unitate centrală un nucleu benzenic 1,3-disubstituit.

### CAPITOLUL I. Stadiul actual al cercetărilor științifice în domeniul abordat

#### I.1. Introducere în domeniul cristalelor lichide bent-core

Deoarece domeniile de aplicație ale cristalelor lichide termotrope au stârnit un considerabil interes, descoperirea cristalelor lichide curbate (numite și compuși tip banană, boomerang sau biaxiali) reprezintă o arie de cercetare deosebit de promițătoare pentru evidențierea altor tipuri de mezofază [36].

Mezogenii tip banană prezintă o mare varietate de stări lichid cristaline. Mezofazele prezentate de acest tip de compuşi sunt afectate de anizotropia transversală, determinată de forma curbată a moleculei. În mezofazele tip banană moleculele se organizează în straturi asemănătoare lichidelor, dar caracterul mezofazei este diferit față de cel al fazelor smectice convenționale, astfel încât fazele smectice și cele tip banană nu sunt miscibile. Unele mezofaze tip banană sunt interschimbabile, putând prezenta caracter fero- şi/sau antiferoelectric. Totuși, moleculele sunt achirale. Proprietățile unice ale mezogenilor tip banană au stimulat cercetări intense pentru înțelegerea mai bună a relațiilor structură-proprietăți în această clasă de compuşi [15].

#### I.2. Tipuri de mezofaze

În prima etapă de descoperire a cristalelor lichide bent-core, şapte faze mezogenice au fost identificate și denumite  $B_1$ - $B_7$ , unde B vine de la bent, banana, bow (arc) sau boomerang. Toate aceste faze, împreună cu o altă fază descoperită mai târziu ( $B_8$ ) sunt uneori numite "faze banană", ca faze specifice și diferite de fazele convenționale găsite în mezogenii calamitici [66].

#### I.3. Derivați de benzen 1,3-disubstituit cu molecule cu formă curbată

În ultima perioadă, un număr mare de compuși banana-shaped au fost sintetizați și caracterizați. Cea mai mare parte dintre acești compuși conțin cinci inele aromatice și conțin rezorcinol sau derivații săi ca și unitate centrală. În moleculele bent-shaped s-au identificat mezofaze tip B, dar și de tip smectic sau nematic [68].

## Partea a II-a. CONTRIBUȚII ORIGINALE OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Scopul prezentei teze de doctorat îl reprezintă lărgirea gamei de cristale lichide tip *bent core* prin sinteza și caracterizarea unor structuri noi, care încorporează sisteme mezogene ce conțin grupe de legătură de tip azo. Noutatea, însă, constă, în principal în îmbinarea proprietăților induse de prezența miezului central curbat (ce conferă potențială biaxialitate moleculară, responsabilă de răspuns extrem de rapid la acțiunea stimulilor electrici) cu cele conferite de blocuri mezogene ce includ grupe de legătură fotoizomerizabile de tip azo, sensibile la acțiunea radiațiilor UV-VIS și care pot modifica apreciabil proprietățile fizice ale sistemului aflat în mezofază.

Strategia de sinteză a avut în vedere o abordare secvențială ce a implicat obținerea separată a nucleelor centrale și a grupărilor mezogene, cu grupări reactive complementare, urmată de obținerea compușilor finali prin reacții de condensare.

Compușii sintetizați în cadrul tezei de doctorat conțin ca nucleu central primar rezorcinol și 4metil-1,3-diamino benzen și corespund, în general, structurilor **I-IV**:



Pentru obținerea compușilor de tip bent-core a fost necesară sinteza a 12 grupări mezogene și a două unități centrale: 1-(4-metoxifenilcarboniloxi)-3-hidroxibenzen și 1,3- bis-(4-aminofenilcarboniloxi)-benzen. Au fost sintetizați 32 compuși de tip bent-core, dintre care 23 prezintă proprietăți de cristal lichid.

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin tehnici spectrale uzuale: <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, IR și spectrometrie de masă. De asemenea, au fost studiate proprietățile mezomorfe ale compușilor obtinuti, iar prin metode termogravimetrice a fost investigată termostabilitatea compusilor.

În concluzie, obiectivele tezei de doctorat au fost următoarele:

- 1. Sinteza și caracterizarea structurală a unităților centrale, a grupărilor mezogene de tip aldehidic și a compușilor bent-core simetrici și asimetrici de tipul I-IV;
- 2. Caracterizarea proprietăților mezomorfe ale compușilor sintetizați prin DSC și POM;
- 3. Studiul stabilității termice a compușilor sintetizați prin TG, DTG și DTA, precum și analiza influenței structurii moleculare asupra stabilității termice.
- 4. Efectuarea de studii de modelare moleculară a compușilor bent-core sintetizați.

#### CAPITOLUL II. Sinteza unităților centrale

Acest capitol descrie sinteza chimică și caracterizarea structurală a două unități centrale pe bază de 1,3-dihidroxibenzen: 1-(4-metoxifenilcarboniloxi)-3-hidroxibenzen (**Rez AM**) și 1,3-bis-(4-aminofenilcarboniloxi)-benzen (**AR**). Unitățile centrale sintetizate conțin grupe funcționale reactive de tip fenolic sau aminic, de care se pot conecta prin reacții de esterificare sau condensare grupările mezogene corespunzătoare.



Acești compuși au fost purificați prin cromatografie pe coloană și caracterizați prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN.

Nucleele centrale **Rez AM** și **AR** au fost utilizate pentru sinteza compușilor bent-core din clasele **Rez 6÷10AM**, C 11÷15 și OC 11÷15.

#### CAPITOLUL III. Sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene

În acest capitol sunt descrise sinteza și caracterizarea structurală a unor grupări mezogene ce conțin grupe de legătură de tip azo și care folosesc ulterior la obținerea compușilor finali bent-core. Obținerea acestor compuși intermediari s-a realizat prin utilizarea de reacții specifice de tipul: diazotare, cuplare, eterificare Williamson, esterificare și clorurare. Au fost sintetizate patru clase de grupări mezogene necesare obținerii compușilor finali.

Clasa de compuşi **AAET 6÷10, 18** prezintă grupe formil, grupe de legătură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi.



AAET 6-10,18

Clasa de compuşi AAES 6÷10, 18 prezintă grupe formil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip aciloxi.



Clasa de compuşi AA 6÷10 prezintă grupe carboxil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi.





Clasa de compuşi CA 6÷10 prezintă grupe clorocarbonil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi.



Compușii au fost caracterizați structural prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și FT-IR.

## CAPITOLUL IV. Sinteza compușilor derivați de la 1,3-dihidroxibenzen

Capitolul prezintă sinteza, caracterizarea structurală și proprietățile mezomorfe a două clase de compuși simetrici și asimetrici derivați de la 1,3-dihidroxibenzen. Compușii simetrici au fost obținuți prin esterificarea nucleului de rezorcinol cu acizi 4-(4-alcoxifenilazo)-benzoici, iar compușii asimetrici au fost obținuți prin esterificarea 1-(4-metoxifenilcarboniloxi)-3-hidroxibenzenului cu clorură de 4-(4-alcoxifenilazobenzoil). De asemenea, au fost efectuate studii de modelare moleculară pentru toți compușii.

## IV.1. Sinteza compușilor simetrici derivați de la 1,3-dihidroxibenzen IV.1.1. Sinteza

Derivații simetrici din clasa **Rez 6÷10S** au fost obținuți conform **Schemei IV.1.1**. [111]. Sinteza a constat în esterificarea nucleului 1,3-dihidroxibenzenului cu acizi 4-(4-alchiloxifenilazo)-benzoici [109]. Esterificarea a avut loc în clorură de metilen anhidră, la temperatura camerei, timp de 72 de ore, în prezență de 1,3-diciclohexilcarbodiimidă (DCCI) și 4-N,N'-dimetilaminopiridină (DMAP). Produșii au fost purificați pe coloană de Silicagel, folosind  $CH_2Cl_2$  ca și eluent, iar randamentele de reacție au fost cuprinse între 26÷59%.



Schema IV.1.1. Sinteza derivaților simetrici ai 1,3-dihidroxibenzenului.

#### IV.1.2. Caracterizarea structurală a derivaților simetrici de 1,3-dihidroxibenzen

Structura compușilor obținuți a fost confirmată prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și FT-IR. De asemenea, și puritatea produșilor a fost confirmată în urma analizei <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN în cloroform deuterat (CDCl<sub>3</sub>).

În **Tabelul IV.1.1.** și **Tabelul IV.1.2.** sunt prezentate deplasările chimice caracteristice compușilor simetrici sintetizați.

	Spectre <sup>1</sup> H-RMN (ppm)					
Compus	Ar H	-(O-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Compus	<b>20H</b>	t, 4H	qv, 4H	qv, 4H	m, 4÷12 H	t, 6H
Rez 6S	8,32÷7,01	4,04	1,82	1,48	1,35 (8H)	0,92
Rez 7S	8,33÷7,02	4,05	1,83	1,48	1,43(12H)	0,91
Rez 8S	8,33÷7,02	4,05	1,83	1,48	1,32 (16H)	0,90
Rez 9S	8,32÷7,01	4,04	1,82	1,48	1,29 (20H)	0,89
Rez 10S	8,33÷7,02	4,05	1,83	1,48	1,34 (24H)	0,89

**Tabel IV.1.1.** Deplasările chimice din spectrele <sup>1</sup>H-RMN ale compușilor sintetizați

Tabel IV.1.2. Deplasările chimice din spectrele <sup>13</sup>C-RMN ale compușilor sintetizați

	Spectre <sup>13</sup>	C-RMN (ppm)		
Compus	13 C <sub>arom</sub>	$\mathbf{C}$ (Na)		
Compus	-O-C=O+12C	Calif (INC)		
Rez 6S	164,33÷114,81	68,44÷14,04 (6C)		
Rez 7S	164,36÷114,83	68,46÷14,10 (7C)		
Rez 8S	164,35÷114,83	68,46÷14,11 (8C)		
Rez 9S	164,33÷114,81	68,44÷14,12 (9C)		
Rez 10S	164,34÷114,83	68,46÷14,11 (10C)		

#### IV.1.3. Proprietăți mezomorfe

Proprietățile mezomorfe ale derivaților simetrici din clasa **Rez 6÷10S** au fost identificate prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. Dintre aceștia, compusul **Rez 6S** prezintă un comportament monotrop cu ordonarea în mezofază la răcire, compușii **Rez 7S** și **Rez 8S** prezintă un comportament enantiotrop, iar compușii **Rez 9S** și **Rez 10S** nu prezintă proprietăți lichid cristaline. În **Figura IV.1.4.** sunt reprezentate curbele DSC ale compusului **Rez 6S** pe ciclurile de încălzire-răcire.



**Figura IV.1.4.** Curbele DSC ale compusului **Rez 6S** 1 – a doua încălzire, 2 – prima răcire

Pentru identificarea mezofazelor compușilor la microscopul optic în lumină polarizată viteza de încălzire a fost de  $2^{0}$ C/minut. Astfel, pentru derivatul cu cel mai scurt lanț hidrocarbonat, **Rez 6S** au fost identificate texturi de tip SmB dendritic, la răcire, care la temperaturi mai scăzute s-au transformat în texturi de tip mozaic (**Figura IV.1.5.**).



Figura IV.1.5. Texturi optice ale derivatului simetric Rez 6S

În **Figura IV.1.6.** se prezintă termograma DSC a compusului omolog superior **Rez 7S**. Tranzițiile corespunzătoare momentului de intrare în mezofază au fost atribuite conform datelor din microscopia optică în lumină polarizată. Texturile optice identificate pentru acest compus sunt de tip mozaic caracteristice fazei B1 pe ciclul de încălzire la  $156^{\circ}$ C și texturi tip mozaic caracteristie fazei SmB pe ciclul de răcire la  $144^{\circ}$ C care se mențin până aproape de temperatura de cristalizare (**Figura IV.1.7.**).



**Figura IV.1.6.** Curbele DSC ale compusului Rez 7S 1 – prima încălzire, 2 – prima răcire



Rez 7S: a doua încălzire, 156<sup>o</sup>C Rez 7S: a doua răcire, 144<sup>o</sup>C Rez 7S: a doua răcire, 137<sup>o</sup>C

Figura IV.1.7. Texturi optice ale derivatului simetric Rez 7S

Pentru derivatul simetric **Rez 8S** s-au observat la microscopul optic în lumină polarizată texturi smectice, atât pe încălzire, cât și pe răcire (**Figura IV.1.8**.).



Figura IV.1.8. Texturi optice ale derivatului simetric Rez 8S

#### IV.2. Sinteza compușilor asimetrici derivați de la 1,3- dihidroxibenzen

Sinteza compușilor asimetrici ai rezorcinolului s-a realizat prin esterificarea grupării fenolice din nucleul **Rez AM** cu clorură de 4-(4-alcoxifenilazobenzoil) (**Schemei IV.2.1**.) [110]. Reacția s-a realizat în sistem eterogen (clorură de metilen / soluție de  $K_2CO_3$ ), în prezența catalizatorului de transfer de fază TBAHS. Timpul de reacție a fost de 40 de ore, sub agitare intensă. Produșii rezultați (**Rez 6÷10AM**), au fost purificați pe coloană cromatografică cu Silicagel, folosind ca eluent un amestec clorură de metilen : acetat de etil= 20:1, cu randamente cuprinse între 81 și 88%.



Schema IV.2.1. Sinteza compușilor din clasa Rez 6÷10AM

#### IV.2.2. Caracterizarea structurală a derivaților asimetrici de 1,3-dihidroxibenzen

Pentru confirmarea atât a structurii cât și a purității derivaților asimetrici **Rez 6÷10AM**, au fost înregistrate spectrele <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN precum și spectrele de masă. Comparativ cu derivații simetrici, **Rez 6÷10S**, datorită asimetriei moleculare, spectrele RMN ale derivaților asimetrici sunt mai complexe.

Compușii **Rez 6÷10AM** sunt caracterizați prin spectroscopia <sup>1</sup>H-RMN de următoarele semnale:

- În zona aromatică (atribuirea semnalelor a fost făcută și prin comparare cu compușii clasei simetrice **Rez 6÷10S**): sunt prezenți 16H aromatici în intervalul 8,32÷7,00 ppm.
- În zona alifatică:
  - o doi tripleți la 4,05÷4,35 ppm, respectiv la 0,89÷0,92 ppm;
  - un singlet în intervalul 3,88÷3,90 ppm;
  - o doi cvinteți la 1,79÷ 1,83 ppm, respectiv la 1,46÷1,49 ppm;
  - un multiplet la  $1,36\div 1,37$  ppm (4 $\div 12$ H).

Spectrul <sup>13</sup>C-RMN indică prezența următoarelor semnale:

- în zona aromatică: cele două semnale caracteristice grupărilor esterice și cele 18 semnale ale atomilor de carbon sp<sup>2</sup> aromatici în intervalul  $164,51\div113,90$  ppm;
- în zona alifatică apare semnalul atomului de carbon din grupa metoxi, precum și cele 6÷10 semnale corespunzătoare atomilor de carbon din catena terminală, la valori cuprinse între 68,46 și 14,09 ppm.

#### IV.2.3. Proprietăți mezomorfe

În urma analizelor prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată, nu au fost identificate proprietăți lichid cristaline pentru niciunul dintre derivații asimetrici de rezorcinol **Rez** 6÷10AM. Datorită asimetriei sistemului creată de ramura mai scurtă, compușii nu se pot ordona într-o stare lichid cristalină.

#### IV.2.4. Studii de modelare moleculară

Pentru aflarea geometriilor moleculare s-au realizat calcule teoretice a compuşilor sintetizați cu ajutorul modulului DMol3 aparținând soft-ului de modelare moleculară Materials Studio (Materials Studio 4.0). Calculele s-au realizat pentru molecule izolate, aflate în vid.

Parametrii geometrici care afectează mezomorfismul moleculelor tip banană și care au fost calculați sunt următorii: lungimea brațelor (Lbraț), lungimea părții rigide (Lr) și a celei flexibile (Lf), lungimea ramurei scurte (Ls), unghiul de curbură, momentul de dipol (**Figura IV.2.3.** și **Figura IV.2.4.**).



**Figura IV.2.3.** Principalii parametri calculați pentru compușii **Rez 6÷10AM** (atomii de carbon-gri, atomii de hidrogen-alb, atomii de oxigen-roșu, atomii de azot-albastru)



Figura IV.2.4. Principalii parametri calculați pentru compușii Rez 6÷10S (atomii de carbon-gri, atomii de hidrogen-alb, atomii de oxigen-roșu, atomii de azot-albastru)

Cu ajutorul modulului de calcul *ab initio* s-a determinat harta densității electronice pentru compusul **Rez 8S (Figura IV.2.8.),** care oferă informații detaliate ale norilor electronici, ceea ce nu se poate evidenția prin mecanica moleculară. Datele obținute pot fi folosite ulterior în cadrul împachetărilor moleculare. Regiunile reprezentate cu albastru sunt deficitare în electroni, iar cele reprezentate cu roșu sunt bogate în electroni.



Figura IV.2.8. Harta densității electronice pentru compusul Rez 8S

Analizele conformaționale efectuate pentru compușii **Rez 6÷10AM** au relevat o geometrie mai apropiată de liniaritate, impusă de ramura mai scurtă a compusului, ceea ce ar putea explica lipsa proprietăților lichid cristaline.



Figura IV.2.9. Geometria de minimă energie pentru compusul Rez 10AM

## CAPITOLUL V. Baze Schiff cu proprietăți lichid cristaline derivate de la 1,3-bis-(4aminofenilcarboniloxi)-benzen

Acest capitol descrie sinteza chimică, caracterizarea structurală și proprietățile mezomorfe a două clase de baze Schiff obținute prin condensarea nucleului central de 1,3-bis-(4-aminofenilcarboniloxi)benzen cu 4-(4-alchiloxifenilazo)-benzaldehide și 4-(4-alcanoiloxifenilazo)-benzaldehide. Se obțin astfel derivați simetrici de tip bent-core. În scopul corelării proprietăților lichid cristaline cu structura moleculară au fost efectuate studii de modelare moleculară.

#### V.1. Sinteza Bazelor Schiff C 11÷15

#### V.1.1. Sinteza

Compuşii iminici sintetizați ce aparțin clasei C 11÷15 au fost obținuți prin condensarea, în etanol, în prezența unor cantități catalitice de acid acetic glacial, a nucleului aminic cu grupările mezogene 4-(4-alchiloxifenilazo)-benzaldehidice (AAET 6÷10) (Schema V.1.1.) [115]. Purificarea produșilor obținuți (C 11÷15), s-a realizat prin recristalizare din etanol, randamentele globale fiind cuprinse între  $41,33\div61,2\%$ .



Schema V.1.1. Sinteza Bazelor Schiff cu lanț terminal alchiloxi C 11÷15

#### V.1.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff C 11÷15

Confirmarea structurii și a purității compușilor sintetizați s-a realizat prin înregistrarea spectrelor <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>), precum și a spectrelor de masă.

Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al compusului C 12 evidențiază prezența următoarelor semnale:

- Zona aromatică: se evidențiază prezența unui singlet corespunzător protonilor iminici la 8,52 ppm (s, 2H, 2\*-CH=N-), şase dubleți ce corespund protonilor aromatici din ramurile moleculei bent-core la 8,24 ppm (d, 4H, Ar, J=8,33 Hz), 8,05 ppm (d, 4H, Ar, J=8,33 Hz), 7,97 ppm (d, 4H, Ar, J=8,55 Hz), 7,94 ppm (d, 4H, Ar, J=8,99 Hz), 7,30 (d, 4H, Ar, J=8,33 Hz) şi 7,01 (d, 4H, Ar, J=8,99 Hz), la 7,48 ppm (m, 1H, Ar) şi 7,24 ppm (m, 1H, Ar) doi multipleți reprezentând doi protoni din nucleul benzenic şi semnalul caracteristic protonilor aromatici din nucleul benzenic 1,3-disubstituit, sub formă de dublu-dublet la 7,20 ppm (d, 2H, Ar, J<sub>1</sub>=8,30 Hz, J<sub>2</sub>=2,20 Hz);
- Zona alifatică: apar semnalele corespunzătoare protonilor din lanțul alchil la 4,06 ppm (t, 4H, 2\* O-CH<sub>2</sub>-), la 1,83 ppm (qv, 4H, 2\* -CH<sub>2</sub>-), 1,49 (qv, 4H, 2\*-CH<sub>2</sub>-), 1,30 (m, 12H, 6\*-CH<sub>2</sub>), 0,91 (t, 6H, 2\*-CH<sub>3</sub>).

Spectrul <sup>13</sup>C-RMN al compusului C 12 indică următoarele semnale:

• semnalele atomilor de carbon esteric și iminic la valori foarte apropiate (164,49 ppm, respectiv 162,45 ppm), urmate de cele 16 semnale caracteristice atomilor de carbon din nucleele aromatice, cu valori cuprinse între 160,94 ppm și 115,02 ppm, iar în domeniul 68,65-13,97 ppm se evidențiază prezența celor 7 atomi de carbon alifatici.

#### V.1.3. Proprietăți mezomorfe

Studiile efectuate prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată au evidențiat prezența proprietăților lichid cristaline pentru toate bazele Schiff ce aparțin clasei C 11÷15. Acești derivați simetrici cu lanț terminal alcoxi prezintă un comportament enantiotrop, cu ordonarea în mezofază atât la încălzire, cât și la răcire (Tabel V.1.3.).

		$T^0C$ , $[\Delta H, Jg^{-1}]$								
Compus	n	$K_1/K_2$	K <sub>2</sub> /CL	CL/CL	CL/I	I/CL	CL/CL	CL/K <sub>2</sub>	$K_2/K_1$	
C 11	6	159	181	215	294	293	202	197	149	
		[-5,07]	[-3,92]	[-15,01]	[-16,81]	[17,04]	[15,11]	[0,53]	[10,77]	
C 12	7	151	181	213	276	274	-	201	145	
		[-5,37]	[-5,69]	[-18,11]	[-17,49]	[17,41]		[17,55]	[5,82]	
C 13	8	136	202	-	267	263	-	185	130	
		[-0,81]	[-16,0]		[-18,72]	[15,18]		[14,92]	[1,12]	
C 14	9	-	195	-	260	257	-	169	-	
			[-19,84]		[-22,07]	[21,68]		[19,95]		
C 15	10	152	177	_	259	257	-	166	149	
		[-1,33]	[-21,17]		[-19,91]	[19,60]		[21,45]	[0,79]	

Tabelul V.1.3. Temperaturile și entalpiile de tranziție caracteristice compușilor C 11÷15

Abrevieri: K-cristalin; CL-cristal lichid; I-izotrop;

În Figura V.1.5. este prezentată termograma DSC a compusului C 12 pentru a doua încălzire și prima răcire.



Figura V.1.5. Termograma DSC a compusului C 12 pentru prima răcire și a doua încălzire

În Figurile V.1.6. și V.1.7. sunt prezentate texturile optice pentru compușii C 11 și C 12 observate la microscopul optic în lumină polarizată. Pentru acești compuși texturile sunt asemănătoare de tip smectic bâtonnets, atât pe ciclul de încălzire cât și pe cel de răcire.



C 11: prima răcire,  $268^{\circ}$ C C 11: a doua răcire,  $211^{\circ}$ C

Figura V.1.6. Texturi optice ale compusului C 11



C 12: a doua încălzire, 265<sup>0</sup>C







 $242^{\circ}C$ 



C 12: prima răcire, 225<sup>0</sup>C

Figura V.1.7. Texturi optice ale compusului C 12

Texturi caracteristice fan-like se observă pe ciclul de răcire al compusului C 13, aproape de temperatura de izotropizare, care însă se transformă în texturi neidentificate ce se mențin până la cristalizare ( $185^{\circ}$ C) (Figura V.1.8.).



Figura V.1.8. Texturi optice ale compusului C 13

Comparativ cu ceilalți compuși din clasă, compusul C 14 nu prezintă nici o tranziție cristalincristalin, ceea ce sugerează prezența unei slabe interacțiuni între moleculele în stare solidă. Pe curbele DSC (Figura V.1.9.) se observă doar două picuri endoterme la încălzire, ce corespund tranzițiilor cristalin-cristal lichid la 195<sup>o</sup>C și cristal lichid-izotrop la 260<sup>o</sup>C. Mezofaza manifestată pe acest interval este de tip smectic (Figura V.1.10.). Pe curba de răcire se observă, de asemenea, două picuri exoterme ce corespund tranziției izotrop-cristal lichid la 257<sup>o</sup>C și cristalizării la 169<sup>o</sup>C. În acest interval au fost observate la microscopul optic zone cu texturi lath-like (striate).



Figura V.1.9. Termograma DSC a compusului C 14



Figura V.1.10. Texturi optice specifice compuşilor C 14 și C 15

## V.2. Sinteza Bazelor Schiff OC 11÷15

## V.2.1. Sinteza

Bazele Schiff sintetizate ce aparțin clasei OC 11÷15 au fost obținute prin condensarea, în etanol, a nucleului aminic cu grupările mezogene 4-(4-aciloxifenilazo)-benzaldehidice (AAES 6÷10), în prezența unor cantități catalitice de acid acetic glacial (Schema V.2.1.). Purificarea produșilor obținuți s-a realizat prin recristalizare din etanol, cu randamente cuprinse între  $39\div53\%$  [115].

## V.2.2. Caracterizarea structurală a Bazelor Schiff OC 11÷15

Pentru confirmarea structurii și a purității compușilor **OC 11÷15** au fost înregistrate spectrele <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și spectrele de masă.

## V.2.3. Proprietăți mezomorfe

Analiza proprietăților mezomorfe ale bazelor Schiff OC 11÷15 cu lanț terminal de tip aciloxi arată ordonarea în structuri lichid cristaline pentru toți compușii sintetizați, cu ordonarea în mezofază atât pe ciclurile de încălzire cât și pe cele de răcire. Pentru compușii OC 11 și OC 12 nu s-a putut identifica temperatura de izotropizare din datele de calorimetrie diferențială și acestea s-au atribuit din microscopia optică în lumină polarizată (**Tabel V.2.3**.).

		T <sup>0</sup> C, [ΔH, Jg <sup>-1</sup> ]						
Compus	n	K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> /CL	CL/I	I/CL	CL/K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub>	
OC 11	5	169	202	315*	307*	193	166	
UC II		[-3,30]	[-13,11]			[13,80]	[2,33]	
0C 12	6	164	209	304*	302*	200	158	
0012		[-2,20]	[-13,19]			[16,56]	[3,25]	
0C 13	7	146	207	285	277	190		
00 13		[-29,65]	[-14,36]	[-19,88]	[11,74]	[14,35]	-	
0014	Q	148	202	288	285	190	86	
UC 14	0	[-28,71]	[-17,14]	[-20,15]	[19,46]	[16,91]	[29,01]	
00 15	0	148	195	287	285	185	78	
0015	9	[-26,93]	[-17,18]	[-18,39]	[18,31]	[16,45]	[24,32]	

Tabel V.2.3. Temperaturile și entalpiile de tranziție caracteristice clasei de compuși OC

În **Figura V.2.4.** sunt prezentate texturi optice ale compusului **OC 11.** Astfel, s-a observat o mezofază de tip smectic pe încălzire între  $202-315^{\circ}$ C și o textură caracteristică de tip nematic Schlieren în timpul primei răciri a compusului **OC 11.** În ciclul al doilea de răcire, textura Schlieren se transformă într-una smectică, care se menține până la  $193^{\circ}$ C, când compusul cristalizează.



OC 11: prima încălzire, 288°C OC 11: prima răcire, 274°C OC 11: a doua încălzire, 237°C

Figura V.2.4. Texturi optice ale compusului OC 11

Deși omologul superior, OC 12 prezintă temperaturi ale tranzițiilor similare cu OC 11, acesta prezintă doar ordonare de tip smectic în ciclul de răcire (Figura V.2.5.).



OC 12: prima încălzire, 302<sup>°</sup>C OC 12: prima răcire, 219<sup>°</sup>C OC 12: a doua încălzire, 285<sup>°</sup>C **Figura V.2.5.** Texturi optice ale compusului **OC 12** 

Conform analizei DSC a compusului **OC 13**, se constată prezența a trei picuri pe curba de încălzire, care reprezintă tranziția cristalin-cristalin la  $146^{\circ}$ C, tranziția cristalin-cristal lichid la  $207^{\circ}$ C și tranziția cristal lichid-izotrop la  $285^{\circ}$ C și două picuri pe curba de răcire, unde se observă doar tranziții izotrop-cristal lichid și cristal lichid-cristalin la  $277^{\circ}$ C, respectiv  $190^{\circ}$ C (**Figura V.2.6.**).



Figura V.2.6. Curbe DSC ale compusului OC 13 pentru prima răcire și a doua încălzire

O textură deosebită de tip oily streaks se observă începând cu  $207^{0}$ C în timpul primei încălziri pentru compusul **OC 13** și care se transformă în focal conică aproape de temperatura de izotropizare

(Figura V.2.7.) O ordonare de tip smectic apare pe prima răcire, după punctul de izotropizare care se transformă într-o mezofază de tip B6 aproape de temperatura de cristalizare. În ciclul 2 de încălzire observăm o fază B6 *fan-shaped*, iar ciclul 2 de răcire debutează cu o mezofază nematică de tip Schlieren care se transformă într-una smectică la  $263^{\circ}$ C.



OC 13: prima răcire, 202ºC

OC 13: a doua încălzire, $251^{\circ}$ C

OC 13: a doua răcire, 263<sup>o</sup>C

Figura V.2.7. Texturi optice ale compusului OC 13

Și la compușii OC 14 și OC 15 s-au observat mezofaze de tip smectic dar și mezofază neindentificată în primul ciclu de încălzire al acestora (Figura V.2.8.). În timpul celei de a doua răciri s-a observat o scurtă fază nematică care apoi se transformă într-o textură smectică în cazul compusului OC 14. Pentru compusul OC 15 s-a observat, de asemenea, în ciclul de încălzire, o mezofază neidentificată, sub forma unor filamente subțiri, precum și mezofază de tip B2 la răcire (Figura V.2.9.).



Figura V.2.8. Texturi optice ale compusului OC 14



OC 15: prima răcire,  $250^{\circ}$ C OC 15: prima răcire,  $182^{\circ}$ C OC 15: a doua încălzire,  $287^{\circ}$ C

Figura V.2.9. Texturi optice ale compusului OC 15

#### V.2.4. Studii de modelare moleculară

Prin studiile de modelare moleculară s-a determinat valoarea de  $121,2^{0}$  pentru unghiul dintre cele două ramuri a compușilor ce aparțin clasei C 11÷15 și care diferă nesemnificativ față de valoarea unghiului pentru compușii din clasa OC 11÷15 (121,1<sup>0</sup>). De asemenea, se observă că momentul de dipol are valori crescătoare odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul terminal hidrocarbonat.

În Figura V.2.10. este prezentată geometria de minimă energie pentru mezogenul cu lanțul hidrocarbonat cel mai mare, respectiv C 15.



Figura V.2.10. Geometria de minimă energie pentru compusul C 15

Harta densității electronice pentru compusul C 15 și OC 15 (Figura V.2.11., respectiv Figura V.2.13.) s-a determinat cu ajutorul modulului de calcul *ab initio*. Astfel, s-au identificat zone cu încărcări mari la atomii de oxigen și azot, ambii fiind electronegativi. La nucleele benzenice s-au observat regiuni bogate în electroni, însă de intensități mai scăzute.



Figura V.2.13. Harta densității electronice pentru compusul OC11

## CAPITOLUL VI. Baze Schiff cu proprietăți lichid cristaline derivate de la 4-metil-1,3-diamino benzen

În cadrul acestui capitol au fost sintetizate baze Schiff prin condensarea în metanol a unității centrale de 4-metil-1,3-diaminobenzen (**MMFD**) cu grupări mezogene de tipul 4-(4-alchiloxifenilazo)benzaldehidice și 4-(4-alcanoiloxifenilazo)-benzaldehidice. Proprietățile mezomorfe ale compușilor obținuți au fost evidențiate prin analize de calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. De asemenea, în vederea explicării comportamentului mezomorfic s-au efectuat studii de modelare moleculară.

#### VI.1. Sinteza Bazelor Schiff MBS C 6÷10, 18

#### VI.1.1. Sinteza

Grupările mezogene 4-(4-alchiloxifenilazo)-benzaldehidice (AAET  $6\div10,18$ ) au fost atașate unității centrale, 4-metil-1,3-diaminobenzen (MMFD), prin reacții de condensare în alcool metilic, în prezență de acid acetic glacial, ca și catalizator (Schema VI.1.1.). Purificarea produșilor obținuți (MBS C6÷10, 18), s-a realizat prin recristalizare din metanol, cu randamente generale cuprinse între  $50\div72\%$  [116].



#### VI.1.2. Caracterizarea structurală a bazelor Schiff MBS C6÷10, 18

Pentru confirmarea structurii compușilor sintetizați și a purității lor au fost înregistrate spectrele <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>).

Interpretarea spectrelor RMN pentru produșii din clasa **MBS** s-a dovedit a fi ceva mai dificilă comparativ cu cele ale bazelor Schiff simetrice **C** și **OC** datorită faptului că grupa metil din poziția 4 a grupării centrale creează asimetrie în ansamblul moleculei. Din acest motiv, semnale din spectrele de proton și carbon sunt mai complexe. În urma analizei spectrelor a rezultat că, de fapt, asimetria moleculei este sesizată în special în zona apropiată de nucleul central, care o creează, fiind mai puțin evidentă pentru protonii și atomii de carbon din partea terminală a moleculei.

Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al compusului **MBS** C6 prezintă următoarele semnale: doi protoni iminici generează semnale individuale sub forma de singlet la 8,58, respectiv 8,50 ppm. Nucleul central generează următoarele semnale: semnalul protonului din poziția 5 apare sub formă de dublet, dd, 7,27 ppm, J=8,11 Hz (cuplaj vicinal cu H din poziția 6); semnalul protonului din poziția 6 apare ca dubludublet, 7,09 ppm, J<sub>1</sub>=8,11 Hz, J<sub>2</sub>=1,75 Hz, ca urmare a cuplajului vicinal cu H din poziția 5 și a cuplajului la distanță cu H din poziția 2; semnalul protonului din poziția 2 apare ca dublet, 6,295 ppm, J=1,76 Hz, ca urmare a cuplajului la distanță cu H din poziția 6. Semnalele protonilor din gruparea mezogenă, care principial ar trebui să apară ca dubleți, apar sub forma de multipleți în intervalele 8,07 – 7,93 ppm (12H) şi7,02 – 6,99 ppm (4H).

În condițiile asimetriei moleculare menționate, spectrul <sup>13</sup>C-RMN al compusului **MBS C6** ar trebui să prezinte 24 de semnale (2 pentru atomii de carbon iminici și 22 pentru atomii de carbon din nucleele aromatice. În zona aromatică a spectrului (între 162,15 și 110,57 ppm) au putut fi identificate doar 21 de semnale, dintre care două aparțin atomilor de carbon iminici, la 158,93 și 158,82 ppm. În zona alifatică se distinge semnalul corespunzător atomului de carbon vecin oxigenului eteric (68,42 ppm) urmat de semnalele celorlalți 5 atomi de carbon din lanțul alchil.

#### VI.1.3. Proprietăți mezomorfe

Studiile efectuate prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată au arătat că toți derivații sintetizați ai clasei **MBS C** prezintă proprietăți lichid-cristaline.

În **Figura VI.1.3.** sunt prezentate variațiile temperaturilor de intrare în mezofază (K/LC) și de izotropizare (LC/I) a compușilor funcție de numărul de atomi de carbon din lanțul terminal.



Figura VI.1.3. Variația temperaturilor de intrare în mezofază (K/LC) și de izotropizare (LC/I) pentru compușii din clasa MBS C

În cazul compusului cu lanțul hidrocarbonat cel mai scurt, MBS C6 s-au evidențiat texturi de tip smectic la microscopul optic în lumină polarizată (Figura VI.1.4.).







MBS C6: a doua răcire, 143ºC



MBS C7: a doua încălzire, 158<sup>°</sup>C MBS C7: a doua încălzire, 160<sup>°</sup>C MBS C7: a doua răcire, 152<sup>°</sup>C **Figura VI.1.4.** Texturi optice ale compusului **MBS C6, MBS C7** 

## VI.2. Sinteza Bazelor Schiff MBS OC6÷10, 18 VI.2.1. Sinteza

Grupările mezogene 4-(4-aciloxifenilazo)-benzaldehidice (AAES 6÷10,18) au fost atașate unității centrale, 4-metil-1,3-diaminobenzen (MMFD), prin reacții de condensare în alcool metilic, în prezență de acid acetic glacial, ca și catalizator (Schema VI.2.1.). Purificarea produșilor obținuți (MBS OC6÷10, 18), s-a realizat prin recristalizare din metanol, cu randamente globale cuprinse între 60÷81% [116].



Schema VI.2.1. Sinteza bazelor Schiff MBS OC6÷10,18

#### VI.2.2. Caracterizare structurală a bazelor Schiff MBS OC6÷10, 18

Spectrele <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN, înregistrate în CDCl<sub>3</sub>, au confirmat structura chimică a bazelor Schiff **MBS OC6÷10, 18**.

#### VI.2.3. Proprietăți mezomorfe

Studiile efectuate pentru compușii din clasa MBS OC 6÷10, 18, au evidențiat prezența proprietăților lichid cristaline doar pentru compușii MBS OC 8÷10, 18. Compușii cu lanț terminal mai

scurt, respectiv **MBS OC6** și **MBS OC7**, nu prezintă proprietăți mezomorfe. Intervalele de temperatură în care mezofaza este prezentă sunt redate în **Tabel VI.2.3**.

Compus	Domenii de stabilitate ale mezofazelor ( <sup>0</sup> C)				
Compus	Încălzire ( <sup>0</sup> C)	Răcire ( <sup>0</sup> C)			
MBS OC8	158-166	160-149			
MBS OC9	151-159	155-143			
MBS OC10	147-156	151-142			
MBS OC18	128-150	148-123			

Tabel VI.2.3. Intervalele de stabilitate ale mezofazei pentru compușii MBS OC 8÷10, 18.

Pentru bazele Schiff care conțin un lanț terminal aciloxi s-au evidențiat texturi deosebite prin analiza la microscopul optic în lumină polarizată. De exemplu, pentru compusul **MBS OC8 (Figura VI.2.3.)** se observă pe ciclul de răcire o mezofază banană tip B2 cu fante striate individuale care se transformă într-o textură tip mozaic aproape de temperatura de cristalizare. Texturi de tip smectic s-au observat pentru prima încălzire a compusului **MBS OC9**, iar pe răcire se observă domenii de sferulite în creștere, asemănătoare unei faze B7 (**Figura VI.2.3.**).







MBS OC8: a doua răcire, 158°C MBS OC8: a doua răcire, 156°C MBS OC8: a doua răcire, 151°C



Figura VI.2.3. Fotografii în lumină polarizată pentru compușii MBS OC8 și MBS OC9

În Figura VI.2.4. este prezentată termograma DSC pentru compusul MBS OC10. Acesta prezintă un comportament de cristal lichid enantiotrop cu două tranziții de fază atât pe curba de încălzire, cât și pe cea de răcire. Pentru MBS OC10, analizele prin microscopie optică în lumină polarizată au evidențiat texturi de tip smectic, atât pe încălzire, cât și pe răcire (Figura VI.2.5.).



Figura VI.2.4. Termograma DSC a compusului MBS OC10



MBS OC10: prima încălzire, 150<sup>0</sup>C

MBS OC10: prima răcire, 151<sup>o</sup>C

MBS OC10: a dou încălzire, 148<sup>0</sup>C

MBS OC10: a doua răcire, 150ºC

Figura VI.2.5. Fotografii în lumină polarizată pentru compușii MBS OC10

#### VI.2.4. Studii de modelare moleculară

Datele obținute arată că unghiul dintre cele două ramuri are o valoare egală pentru toți compușii studiați (118,7<sup>0</sup>C), valoare dată de geometria nucleului central de 4-metil-1,3-diaminobenzen. De asemenea, se observă valori crescătoare ale momentelor de dipol odată cu creșterea lanțului hidrocarbonat în cazul clasei de compuși **MBS OC 6÷10, 18,** ceea ce nu se respectă riguros și pentru bazele Schiff **MBS C 6÷10, 18** datorită labilității pronunțate a grupării eterice.

În Figurile VI.2.8.÷ VI.2.13. sunt prezentate geometrii de minimă energie pentru compușii sintetizați.



Figura VI.2.8. Geometria de minimă energie pentru compusul MBS C 6



Figura VI.2.10. Geometria de minimă energie pentru compusul MBS OC 6

Geometria de minimă energie a compușilor studiați nu a evidențiat diferențe majore între cele două clase de baze Schiff funcție de tipul grupei de legătură dintre sistemul conjugat aromatic și lanțurile terminale: grupe eterice, respectiv grupe esterice.

#### CAPITOLUL VII. Studii de termostabilitate

Termostabilitatea materialelor, și în special cea a cristalelor lichide, reprezintă un factor deosebit de important deoarece proprietățile așteptate pot să apară la diverse temperaturi la care, evident, compușii trebuie să fie stabili din punct de vedere termic. În cazul cristalelor lichide termotrope, proprietățile sunt strâns legate de anumite domenii de temperatură, în care structura chimică trebuie să fie stabilă.

În cadrul tezei de doctorat au fost sintetizați compuși ce conțin în structura lor un nucleu benzenic 1,3-disubstituit, la care au fost atașate diverse grupări mezogene ce conțin cel puțin o grupare azo de legătură. Cea mai mare parte a compușilor sintetizați în cadrul cercetărilor efectuate prezintă proprietăți lichid cristaline, care s-au manifestat în diverse domenii de temperatură, în general peste 100<sup>o</sup>C. Din acest motiv, au fost efectuate studii termogravimetrice care să confirme stabilitatea termică pe domeniile de manifestare ale proprietăților lichid cristaline.

Studiile de stabilitate termică efectuate au avut în vedere:

1. Analiza degradării termice a grupărilor mezogene utilizate la sinteza cristalelor lichide de tip bent core;

2. Analiza degradării termice a cristalelor lichide sintetizate;

3. Comparații între stabilitatea termică a intermediarilor și a produșilor finali;

4. Stabilirea de serii de stabilitate termică în cadrul acelorași clase de compuși.

Studiul stabilității termice s-a realizat cu un derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA 851<sup>e</sup>.

Curbele termogravimetrice (TG, DTG si DTA) au fost înregistrate în atmosferă de  $N_2$  cu un debit de 20ml/min, o viteză de încălzire de 10°C/min în intervalul de temperatură 25-900°C, și greutatea probei 3÷5 mg. În vederea obținerii unor date comparabile, parametrii operaționali au fost menținuți constanți pentru toate probele.

*Curbele TG* au fost înregistrate pentru a determina următoarele temperaturi caracteristice: temperatura inițială la care începe degradarea în fiecare etapă ( $T_{onset}$ ) și temperatura finală din fiecare etapă ( $T_{endset}$ ). Aceste curbe reprezintă variația pierderii procentuale de masă (W%) funcție de temperatură ( ${}^{0}C$ ).

*Curbele DTG* reprezintă variația primei derivate a masei raportată la cea a temperaturii  $(mg/{}^{0}C)$  funcție de variația temperaturii  $({}^{0}C)$  și au permis identificarea etapelor de degradare a compușilor analizați, respectiv determinarea temperaturilor corespunzătoare vitezei maxime de degradare (T<sub>peak</sub>).

*Curbele DTA* reprezintă variația diferenței de temperatură ( $\Delta T$ ,  $^{0}C$ ) funcție de temperatură (T,  $^{0}C$ ) și au fost înregistrate pentru a urmări diferența de temperatură dintre probă și un material de referință. Astfel, se pot obține informații dacă transformările care au loc în compuși sunt procese exoterme (proces cu degajare de căldură) sau endoterme (proces cu absorbție de căldură).

## CAPITOLUL VIII. PARTEA EXPERIMENTALĂ

#### Materiale

Pentru partea experimentală a tezei de doctorat s-au folosit reactivi și solvenți disponibili comercial (Aldrich, Sigma, Chemical Company). Aceștia (clorură de metilen, eter etilic, acetat de etil) au fost utilizați fie ca atare, fie anhidrizați prin tehnici convenționale și distilați înainte de folosire. Acizii 4- (4-alcoxifenilazo)-benzoici au fost folosiți ca și grupări mezogene și obținuți prin adaptarea datelor din literatura de specialitate [109]. Clorurile acide corespunzătoare acestor acizi au fost obținuțe, de asemenea, conform literaturii [110]. Purificarea compușilor obținuți, s-a realizat prin cromatografie pe coloană utilizând Silicagel 60 (Merck), iar cromatografia pe strat subțire s-a realizat pe plăci de silicagel sau  $Al_2O_3$  (Silicagel  $F_{254}$ , Merck, Oxid de aluminiu  $F_{254}$ ).

#### Tehnici experimentale

Structura unităților centrale, grupărilor mezogene și a produșilor finali sintetizați a fost confirmată prin analize de tip rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectrometrie în infraroșu și spectrometrie de masă. Spectrele RMN au fost înregistrate pe un Spectrometru Bruker Avance DRX de 400 MHz, utilizând tetrametilsilanul (TMS) ca standard intern. Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru Nicolet Magna 550 FT-IR (NaCl fereastră de cristal). Spectrele de masă au fost înregistrate pe un spectrometru de masă Quadrupole-timp de zbor echipat cu o sursă de ioni electrospray (Agilent 6520 masa precisă Q-TOF CL / MS). Spectrele MALDI-TOF au fost înregistrate cu spectrometrul de masă PerSeptive Biosystems-Voyager-DE (Framingham, MA), echipat cu o sursă laser de azot (337 nm), ce a fost calibrat utilizând Angiotensin II și Bombesin ca standarde. Ca matrice s-a utilizat acidul 2,5-dihidroxibenzoic.

Comportamentul lichid cristalin a fost pus în evidență utilizând un microscop în lumină polarizată 40 Axioscop Zeiss, echipat cu unitate de încălzire Linkam și un procesor central Linksys 32. Texturile mezofazelor au fost fotografiate folosind camera video digitală Qimaging / Retiga - 4000R JVC conectată la computer. Pentru prelucrarea imaginilor s-a utilizat software-ul *Studio Capture* (Studio86Designs).

Temperaturile de tranziție și entalpiile de tranziție au fost determinate cu ajutorul unui calorimetru diferențial DSC Mettler Toledo TGA-SDTA 851e. Temperaturile de tranziție au fost determinate ca onset al maximului. Ciclurile de încălzire și răcire s-au realizat cu o viteză de  $10^{0}$ C/min în atmosferă de azot și cu o viteză de $5^{0}$ C/min în atmosferă de azot pentru compușii MBS, cu proba măsurată în creuzete de aluminiu. Tipul de mezofază a fost atribuit prin comparație vizuală (observată la microscopul optic în lumină polarizată), cu standardele de fază cunoscute. Studiile termogravimetrice au fost efectuate cu ajutorul unui derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA851e, în atmosferă de N<sub>2</sub> cu un debit de 20ml/min, cu o viteză de încălzire de 10K/min și greutatea probei 4÷5 mg. Parametrii operaționali s-au menținut constanți pentru toate probele în vederea obținerii unor date comparabile.

## **CAPITOLUL IX. Concluzii generale**

Rezultatele cercetărilor efectuate pe parcursul tezei de doctorat au condus la următoarele concluzii generale:

#### IX.1. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea nucleelor centrale

- Au fost sintetizate două unități centrale derivate de la benzen 1,3-disubstituit care conțin grupe funcționale reactive de tip fenolic (**Rez AM**) sau aminic (**AR**). Aceste nuclee centrale au fost purificate prin cromatografie pe coloană și caracterizate din punct de vedere structural prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN.
- Nucleul central **Rez AM** a fost utilizat în obținerea compușilor asimetrici din clasa **Rez 6-10 AM**.
- Nucleul central AR a fost utilizat în obținerea compușilor bent-core din clasele C 11÷15 și OC 11÷15.

#### IX.2. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene

- Au fost sintetizate patru clase de grupări mezogene necesare obținerii compușilor finali.
- Clasa de compuşi AAET 6÷10,18 prezintă grupe formil, grupe de legătură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi și au fost folosite la obținerea bazelor Schiff cu proprietăți lichid cristaline din clasele C 11÷15 și MBS C6÷10, 18.

- Clasa de compuşi AAES 6÷10,18 prezintă grupe formil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip aciloxi și a fost utilizată la obținerea bazelor Schiff din clasele OC 11÷15 și MBS OC6÷10, 18.
- Clasa de compuşi AA 6÷10 prezintă grupe carboxil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi și a fost utilizată la obținerea compușilor simetrici Rez 6÷10S.
- Clasa de compuşi CA 6÷10 ce conține grupe clorocarbonil, grupe de legatură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi și a folosit la obținerea compușilor asimetrici Rez 6÷10AM.
- Compuşii AAET 6÷10,18 au fost sintetizați prin reacții de eterificare Williamson în alcool etilic în prezență de KOH și au fost caracterizați structural prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN, FT-IR și SM.
- Compuşii AAES 6÷10,18 au fost sintetizați prin reacții de esterificare cu acizi alifatici în clorură de metilen în prezență de DCCI şi DMAP şi au fost caracterizați structural prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN şi <sup>13</sup>C-RMN, FT-IR şi SM.
- Compuşii **AA** 6÷10 au fost obținuți prin reacția de eterificare Williamson dintre acidul 4-(4hidroxifenilazobenzoic) și bromurile de *n*-alchil cu lanț de 6÷10 atomi de carbon.
- Compușii CA 6÷10 au fost obținuți prin reacția acizilor AA 6÷10 cu SOCl<sub>2</sub> în exces.

# IX.3. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea compușilor simetrici și asimetrici derivați de la rezorcinol

- Au fost sintetizați 5 compuși simetrici derivați de la rezorcinol (**Rez 6÷10S**) prin esterificarea nucleului 1,3-dihidroxibenzenului cu acizi 4-(4-alchiloxifenilazo)-benzoici. Confirmarea structurii a fost realizată prin spectroscopie RMN și FT-IR. Proprietățile mezomorfe au fost evidențiate prin analiza DSC și POM.
- Compuşii asimetrici de rezorcinol, Rez 6÷10AM, au fost sintetizați prin acilarea nucleului Rez AM cu clorură de 4-(4-alcoxifenilazobenzoil). Reacția a avut loc în sistem eterogen (clorură de metilen / soluție de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) și catalizator de transfer de fază TBAHS. Structura chimică a fost confirmată prin spectroscopie RMN și SM. Pentru acești compuși nu s-au identificat însă proprietăți lichid cristaline.
- Au fost măsurați parametrii structurali care pot determina proprietățile lichid cristaline ale compușilor, prin modelare moleculară cu softul ACCELRYS-Materials Studio.
- Studiul termogravimetric al compuşilor **Rez 6÷10S** şi **Rez 6÷10AM** a indicat faptul că există tendința de efect par-impar pentru ambele clase de derivați, luând în considerare temperatura T<sub>onset</sub> a etapei de degradare. Se observă că derivații cu număr par de atomi de carbon de pe lanțul terminal (6, 8, 10) au o termostabilitate mai ridicată comparativ cu cei cu număr impar de atomi de carbon de pe lanțul terminal (5, 7). De asemenea, mecanismul de degradare a celor două clase de compuşi este diferit, pentru derivații **Rez 6÷10S** descompunerea termică se realizează în două etape, comparativ cu o singură etapă de degradare întâlnită la derivații **Rez 6÷10AM**.

## IX.4. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea bazelor Schiff din clasa C și OC

- Au fost sintetizate cinci noi baze Schiff de tipul 1,3-bis-((4-alchiloxifenilazo-4-fenilmetilimino)-4fenilcarboniloxi)-benzen (C 11÷15) prin condensarea în etanol a 1,3- bis (4aminofenilcarboniloxi)- benzen cu aldehidele corespunzătoare.
- Compușii obținuți au fost caracterizați structural prin tehnici spectrale <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și SM și astfel a fost confirmată și puritatea lor.
- Analizele DSC și POM au pus în evidență proprietățile lichid cristaline de tip enantiotrop ale compușilor C 11÷15, cu ordonare în mezofază, atât la încălzire, cât și la răcire.
- Au fost sintetizați cinci compuși cu proprietăți lichid cristaline care reprezintă baze Schiff din clasa 1,3-bis-((4-alcanoiloxifenilazo-4-fenilmetilimino)-4-fenilcarboniloxi)-benzen (OC 11÷15), de asemenea, caracterizați structural prin tehnici spectrale <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și SM.
- S-au observat temperaturi de izotropizare mai mici pentru compușii cu lanț terminal eterificat, comparativ cu omologii acilați. Stabilitatea mezofazei este mai mică pe ciclurile de încălzire și răcire a compușilor din clasa C 11÷15.
- A fost realizată optimizarea de geometrie moleculară pentru compușii *bent-core* sintetizați pentru a stabili o corelație structură moleculară-comportament lichid cristalin și au fost măsurați parametrii geometrici.

- Bazele Schiff din clasele C 11÷15 și OC 11÷15 prezintă o bună stabilitate termică, asemănătoare, valorile corespunzătoare T<sub>onset</sub> fiind situate peste 325°C, superioare temperaturilor de izotropizare.
- Stabilitatea termică a compușilor este bună pe întreg domeniu de manifestare a proprietăților lichid cristaline.
- La microscopul optic în lumină polarizată s-au observat texturi ale mezofazelor de tip nematic, smectic sau mezofaze tip B.

# IX.5. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea bazelor Schiff din clasa MBS C și MBS OC

- Au fost sintetizați 12 compuși *bent-core* dintre care 6 prezintă lanțuri terminale de tip alchiloxi (**MBS C 6÷10, 18**) și 6 compuși prezintă lanțuri terminale de tip aciloxi (**MBS OC 6÷10, 18**). Aceștia au fost sintetizați prin reacția de condensare a nucleului 4-metil-1,3-diaminobenzenic cu grupări mezogene aldehidice ce conțin grupe de legătură de tip azo.
- Compușii obținuți au fost caracterizați structural prin spectroscopia RMN, iar proprietățile lichid cristaline au fost evidențiate prin DSC și POM. Pentru toți compușii din clasa **MBS C 6÷10, 18** s- au pus în evidență proprietăți lichid cristaline, iar pentru clasa de compuși cu lanț terminal de tip aciloxi s-au evidențiat proprietăți mezomorfe doar pentru **MBS OC 8÷10, 18**.
- Pentru a verifica corelația structură-proprietăți mezomorfe, a fost realizat un studiu de modelare moleculară cu softul ACCELRYS-Materials Studio, care a permis determinarea parametrilor geometrici, a momentelor de dipol și a energiei minime.
- Studiul termic efectuat pentru bazele Schiff din clasele MBS C 6÷10, 18 și MBS OC 6÷10, 18 indică un mecanism de degradare asemănător cu pierderi de masă comparabile. S-a constatat că stabilitatea termică a bazelor Schiff esterificate este mai mică cu o medie de 30<sup>o</sup>C decât a celor eterificate.
- Comparând T<sub>onset</sub> pentru aceste două clase de compuși, se observă tendința de efect par-impar pentru clasa **MBS C 6÷10,18** și o creștere a temperaturii de degradare odată cu creșterea lanțului hidrocarbonat, pentru compușii din clasa **MBS OC 6÷10, 18**.

## Diseminarea rezultatelor

Rezultatele cercetării științifice și experimentale efectuate în cursul elaborării tezei de doctorat, au fost valorificate astfel:

- 1 proiect de cercetare științifică intitulat "*Derivați de benzen 1,3-disubstituit cu proprietăți lichid cristaline*", susținut în septembrie 2007 în prezența Comisiei aprobată de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului.
- 2 rapoarte de cercetare susținute în prezența Comisiei aprobată de Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului:
  - 1. "Cristale lichide de tip bent core derivate de la benzeni 1,3-disubstituiți"- Septembrie 2008
  - 2. "Proprietăți mezomorfe ale cristalelor lichide bent-core derivate de la benzen 1,3disubstituit"- Septembrie 2011
- 4 lucrări cotate ISI (publicate, acceptate sau trimise spre publicare);
- o lucrare publicată în Buletinul Institutului Politehnic din Iași;
- 3 participări la conferințe naționale și internaționale;
- o bursa tip BD
- un contract de cercetare, membră în echipă.

## Lucrări

- C. I. Ciobanu, I. Cârlescu, G. Lisa, D. Scutaru, *Symmetric bent-core liquid crystals of some Schiff Bases containing azo linkage*, Croatica Chemica Acta, trimis spre publicare;
- C. I. Ciobanu, I. Cârlescu, G. Lisa, D. Scutaru, *Synthesis and mesomorphic properties of some bent-core Schiff bases containing azo linkage*, Revista de Chimie, acceptat pentru publicare;
- C. I. Ciobanu, L. Habasescu, D. F. Apopei, E. S. Dragan, D. Scutaru, G. Drochioiu, Unexpected optical properties of some 4-azophenylcarbonyloxy-benzene derivatives in the presence of glycyl-tryptophan peptide, Chemistry Central Journal, trimis spre publicare;

- G. Lisa, C. I. Ciobanu, N. Tudorachi, I. Cârlescu, D. Scutaru, *Influence of thermal degradation of some Schiff Bases with liquid crystalline properties on the mesophase stability*, Thermochimica Acta, în curs de redactare;
- E.-R. Cioancă, C. Ciobanu, G. Lisa, D. Scutaru, *Synthesis and thermal behavior of some mesogenic compounds containing azo linkage*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tom LV (LIX), 3, 37 (2009);

## Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale

- 1. Ciobanu Cătălina, Cioancă Elena Raluca și Scutaru Dan " Derivați de rezorcinol cu proprietăți lichid cristaline", A XXX-a Conferință Națională de Chimie, 08-10 octombrie 2008, Călimănești- Căciulata;
- Ciobanu Cătălina, Cioancă Elena Raluca, Apreutesei Daniela şi Scutaru Dan "Banana shaped molecules derived from m-phenylenediamine", Conferința Internațională RICCCE XV, Sinaia, 19-22 septembrie, 2007;
- 3. Cioancă Elena Raluca, Ciobanu Cătălina, Apreutesei Daniela și Scutaru Dan "A novel class of oxadiazole derivatives with achiral bent-core mesogens", Conferința Internaționala RICCCE XV, Sinaia, 19-22 septembrie, 2007;

## Participarea în cadrul unor proiecte de cercetare:

- 1. Bursa individuala tip BD, 2007-2009, sursa de finantare CNCSIS, titlul "Derivați de benzen 1,3disubstituit cu proprietăți lichid cristaline", Cod CNCSIS 63
- Membră în echipa de cercetare Grant CNCSIS tip A, cod CNCSIS 263, Contract 33 GR / 23.05.2007, 79 000 RON Cristale lichide cu biaxialitate moleculară pe bază de [1,3,4]oxadiazol cu aplicații în microelectronică.

## ABREVIERI

CC – cromatografie pe coloană

CL – cristal lichid

DCCI - 1,3-diciclohexilcarbodiimidă

DMAP – 4-N,N - dimetilaminopiridină

DSC –calorimetrie diferențială

I – izotrop

K-cristalin

LCD - display-uri cu cristale lichide

N – nematic

ppm – părți per milion

POM – microscopie optică în lumină polarizată

S – smectic

SM - spectrometrie de masă

RMN –rezonanță magnetică nucleară

T<sub>onset</sub> – temperatura la care începe degradarea termică în fiecare etapă

Tendset - temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă

T<sub>peak</sub> – temperatura la care viteza de degradare din fiecare etapă este maximă

## **Bibliografie selectivă**

[1] J. Barche, S. Janietz, M. Ahles, R. Schmechel, H. Seggern, Chem. Matter., 16, 4286 (2004).

[5] N. Hurduc, D. Pavel, "Cristale lichide polimere", Editura Junimea, Iași, (1999).

[18] V. Görtz, J. W. Goodby, Chem. Commun., 3262 (2005).

[27] P. H. J. Kouwer, Georg H. Mehl, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 6015 (2003).

[28] P. H. J. Kouwer, C. J. Welch, G. McRobbie, L. Priest, B. J. Dodds, G. H. Mehl, J. Mater. Chem., 14, 1798 (2004).

[30] I. M. Saez, J. W. Goodby, J. Mater. Chem., 15, 26, (2005).

[34] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4621, (2004).

[39] P. D. Brimicombe, Disscusion session on biaxial nematics, (2005).

[41] U. Dunemann, W.S. Martin, R.A. Reddy, G. Pelzl, S. Diele and W. Weissflog, J. Mater. Chem., 15, 4051, (2005).

- [44] R.A. Reddy, C. Tschierske, J. Mater. Chem., 15, 325 (2005).
- [64] N. V. Madhusudana, Liquid Crystals, 36, 1173, (2009).
- [65] Y. Maeda, T. Niori, J. Yamamoto, H. Yokoyama, Thermochimica Acta, 431, 87, (2005).
- [66] H. Takezoe, Y. Takanishi, Japanese Journal of Applied Physics, 45 (2A), 597, (2006).
- [67] H. Nádasi, Dissertation, Bent-Core Mesogens- Substituent Effect and Phase Behavior, Martin -
- Luther- Universität, Halle Wittenberg, (2004).
- [68] M.R.Lutfor, G. Hegde, V.G. Chigrinov, Optical Materials, 32, 176, (2009).
- [72] H. Takezoe, Y. Takanishi, Japanese Journal of Applied Physics, 45 (2A), 597, (2006).
- [74] K. Pelz, W. Weissflog, U. Baumeister, S. Diele, Liq. Cryst., 30, 1151 (2003).
- [75] R. Amaranatha Reddy, V. A. Raghunathan and B. K. Sadashiva, Chem. Mater., 17, 274, (2005).
- [79] D.J. Earl, M.A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi and M.R. Wilson, Phys. Rev. E, 021706, (2005).
- [84] H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, J. J. Phys. Chem. B, 108, 14889, (2004).
- [88] R. Achten, A. Koudijo, Z. Karczmarzyk, A. T. M. Marcelis and E. J. R. Sudholter, Liq. Cryst., 31, 215, (2004).
- [93] R. A. Reddy, C. Tschierske, J. Mater. Chem., 16, 907, (2006).
- [94] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, V. A. Raghunathan, Chem. Mater., 16, 4050, (2004).
- [95] C. L. Folcia, I. Alonso, J. Ortega, M. B. Ros, Chem. Mater., 18, 4617, (2006).
- [98] S. K. Prasad, G. Nair, G. Hegde, Adv. Mater., 17, 2086, (2005).

[99] V. Prasad, S.-W. Kang, K. A. Suresh, L. Joshi, Q. Wang, S. Kumar, J. Am. Chem. Soc., 127 (49), 17224 (2005).

[102] L. A Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, Phys. Rev. Lett. 92, 145505 (2004).

[107] V. Kozmik, A. Kovarova , M. Kuchar, J. Svoboda, V. Novotna, M. Glogarova, J. Kroupa, Liq. Cryst, 33, 1, 41–56, (2006).

[108] E.-R. Cioanca, C. Ciobanu, G. Lisa, D. Scutaru, Synthesis and thermal behavior of some mesogenic compounds containing azo linkage, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tom LV (LIX), 3, pp. 37-48 (2009).

[109] E.-R. Cioancă, G. Lisa, D. Scutaru, Analele Universității din București – Chimie (serie nouă), vol. 19, no. 2, pag. 39 – 46, (2010).

[110] Gh. Simion, D.- F. Iuganu, I. Cârlescu and D. Scutaru, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tom LVII (LXI), 3, pp. 213-219 (2011).

[111] **C.- I. Ciobanu**, L. Habasescu, D. F. Apopei, E. S. Dragan, D. Scutaru, G. Drochioiu, Unexpected optical properties of some 4-azophenylcarbonyloxy-benzene derivatives in the presence of glycyl-tryptophan peptide, Chemistry Central Journal, trimis spre publicare.

[113] A. R. Krishnan Selvaraj, W. Weissflog, R. Friedemann, J. Mol. Model, 13, 907-917, (2007).

[114] C. Tscierske, D. J. Photinos, Biaxial nematic phases, J. Mater. Chem., 20, 4263-94, (2010).

[115] C.- I. Ciobanu, I. Cârlescu, G. Lisa, D. Scutaru, Symmetric bent-core liquid crystals of some Schiff bases containing azo linkage, Croatica Chemica Acta, trimis spre publicare.

[116] **C.- I. Ciobanu**, I. Cârlescu, G. Lisa, D. Scutaru, Synthesis and mesomorphic properties of some bent-core Schiff bases containing azo linkage, Revista de Chimie, acceptat pentru publicare.

[117] G. Lisa, C.- I. Ciobanu, N. Tudorachi, I. Cârlescu, D. Scutaru, Influence of thermal degradation of some Schiff Bases with liquid crystalline properties on the mesophase stability, Thermochimica Acta, în curs de redactare.